

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-359240

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/312  
C08G 77/50  
C08J 5/18  
H01L 21/316  
H01L 21/768  
// C08L 83:14

(21)Application number : 2002-071333

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL &  
TECHNOLOGY  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : UCHIMARU YUKO  
INOUE MASAMI

(30)Priority

Priority number : 2001091460    Priority date : 27.03.2001    Priority country : JP

(54) INTERLAYER INSULATING FILM MADE OF LOW DIELECTRIC CONSTANT BORAZINE-SILICON BASED POLYMER, AND SEMICONDUCTOR DEVICE CONSTITUTED OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an interlayer insulating film which has low dielectric constant, further superior heat resistance, thermal conductivity, mechanical strength, and small thermal expansion coefficient and which can suppress diffusion of the metal of a wiring material in an insulating film, and to provide a semiconductor device using the interlayer insulating film, and a low refractive index material.

SOLUTION: The low dielectric constant interlayer insulating film contains a low dielectric constant borazine-silicon polymer substance, obtained by fringing into reaction B,B',B''-triethynyl-N,N',N''-trimethylborazine with a specific silicon compound, having at least two or more hydrosilyl groups or a specific cyclic silicon compound having at least two or more hydrosilyl groups in the presence of a platinum catalyst. The semiconductor device uses the interlayer insulating film, and the low refractive index material is made of the polymer substance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

3/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-359240

(P 2 0 0 2 - 3 5 9 2 4 0 A)

(43) 公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テロト* (参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 4F071
C 0 8 G 77/50		C 0 8 G 77/50	4J035
C 0 8 J 5/18	C F H	C 0 8 J 5/18	C F H 5F033
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 5F058
21/768		C 0 8 L 83:14	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-71333(P2002-71333)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成14年3月15日(2002. 3. 15)	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(31) 優先権主張番号	特願2001-91460 (P 2	(72) 発明者	内丸 祐子 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産 業技術総合研究所つくばセンター内
(32) 優先日	001-91460)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(33) 優先権主張国	平成13年3月27日(2001. 3. 27) 日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率ボラジーン-ケイ素系高分子からなる層間絶縁膜及びこれにより構成された半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 誘電率が低く、さらに耐熱性、熱伝導性、機械強度に優れ、熱膨張係数が小さく、配線材料の金属の絶縁膜中への拡散を抑制することのできる層間絶縁膜、該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び低屈折率材料を提供する。

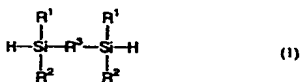
【解決手段】 B, B', B'' -トリエチニル-N, N', N'' -トリメチルボラジンと、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する特定のケイ素化合物又は少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する特定の環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジーン-ケイ素系高分子物質からなる低誘電率層間絶縁膜、該層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び該高分子物質からなる低屈折率材料。

FP03-0286 -00W0-XX
04.1.13
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1個の基を示し、R<sup>3</sup> は置換基を有していても良い芳香族の2個の基、酸素原子、または、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【請求項2】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

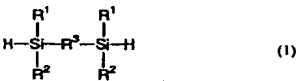
## 【化2】



(式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質を層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【請求項3】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

## 【化3】



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1個の基を示し、R<sup>3</sup> は置換基を有していても良い芳香族の2個の基、酸素原子、または、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質、又はB, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

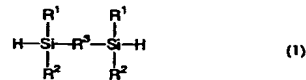
## 【化4】



(式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低誘電率層間絶縁膜。

【請求項4】 B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(1)

## 【化5】



20 (式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1個の基を示し、R<sup>3</sup> は置換基を有していても良い芳香族の2個の基、酸素原子、または、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質、又はB, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジンと、一般式(2)

## 30 【化6】



(式中、R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ボラジン-ケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低屈折率材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、低誘電率層間絶縁膜、該低誘電率層間絶縁膜を用いた半導体装置、及び低屈折率材料に関するものである。

## 【0002】

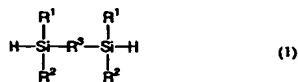
50 【従来の技術】現在、半導体装置の層間絶縁膜として気相薄膜形成(CVD)によるSiO<sub>2</sub>膜(誘電率k>4.0)が用い



する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ポラジーンケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低誘電率層間絶縁膜、及び(4) B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルポラジンと、一般式(1)

【0013】

【化11】



【0014】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示し、R<sup>3</sup>は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ポラジーンケイ素系高分子物質、又はB, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルポラジンと、一般式(2)

【0015】

【化12】



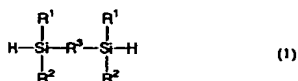
【0016】(式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示し、nは3以上の整数を示す)で表される、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物とを、白金触媒存在下で反応させて得られる低誘電率ポラジーンケイ素系高分子物質からなることを特徴とする低屈折率材料を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明において用いられる少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物としては、例えば、下記一般式(1)で表わされるものが挙げられる。一般式(1)

【0018】

【化13】



【0019】上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素

原子の中から選ばれる同一あるいは相異なる1価の基を示す。アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。前記R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ

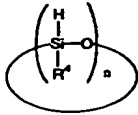
る。また、前記一般式(1)において、R<sup>3</sup>は置換基を有していても良い芳香族の2価の基、酸素原子、または、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基を示す。芳香族の2価の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。芳香族の2価の基としては、2価芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また前記芳香族の2価の基に結合していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が含まれる。前記R<sup>3</sup>を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基、酸素原子、オキシポリ(ジメチルシロキシ)基等が挙げられる。

【0020】これらの置換基を有し、一般式(1)で表される1個、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物には、ビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類が含まれる。これらビス(ヒドロシラン)化合物の具体例としては、m-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、m-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、m-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、p-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ビフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジシリルベンゼン、1,1,3,3-テトラメチル1,3-ジシロキサン、ヒドロジメチルシロキシポリ(ジメチルシロキシ)ジメチルシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

【0021】

【化14】

7



(2)

【0022】式中、 $R^4$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、アルキル基の炭素数は1～24、好ましくは1～12である。アリール基の炭素数は6～20、好ましくは6～10である。アラルキル基の炭素数は7～24、好ましくは7～12である。前記 $R^4$  を例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。また、 $n$ は3以上の整数で、好ましくは3～10、より好ましくは3～6である。これらの、少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物を例示すると、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラ

8

シロキサン、1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、2個以上のヒドロシリル基を有するケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。また、2個以上のヒドロシリル基を有する環状ケイ素化合物は、1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することも、本発明の有利な態様に含まれる。

10

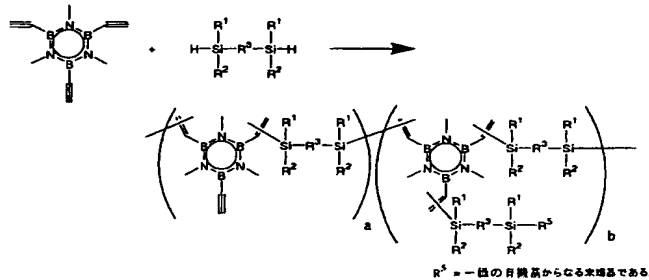
【0023】本発明において、 $B$ ,  $B'$ ,  $B''$  -トリエチニル- $N$ ,  $N'$ ,  $N''$  -トリメチルボラジン（以下、化合物Aということがある）1モルに対する一般式

(1) 又は (2) で表される化合物のモル比は好ましくは0.1～1.0、より好ましくは0.3～3である。化合物Aと一般式(1) 又は (2) で表される化合物との反応と、それにより得られるボラジン-ケイ素系高分子を、以下に示す。

【0024】

20

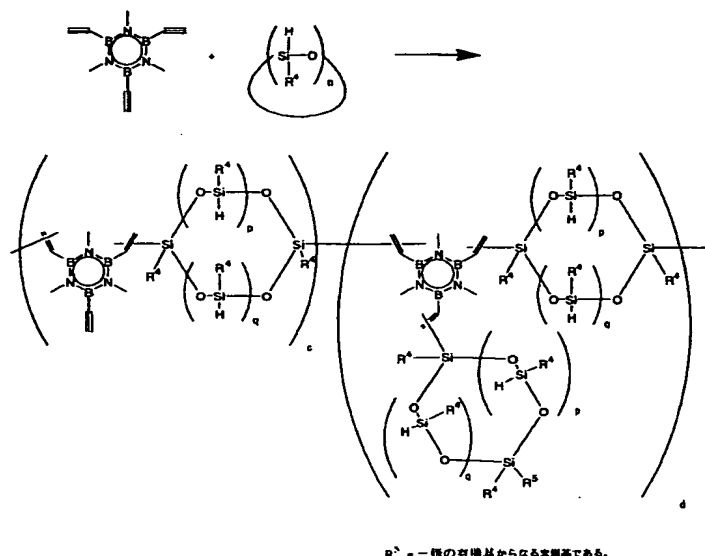
【化15】



$R^2$  = 一鎖の両端基からなる末端基である。

【0025】

【化16】



【0026】(式中 $R^1 \sim R^4$ と $n$ は前記と同じ意味をもつ。 $a, b$ は0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。 $c, d$ は0又は正の整数を示し、両者とも0であることはない。 $p, q$ は0又は正の整数を示す。)

本発明においてボラジーン-ケイ素高分子の製造に用いられる白金触媒としては、例えば、 $Pt_2(dvs)_3$  ( $dvs$ は1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを示す)等が挙げられる。このようなボラジーン-ケイ素系高分子の構造と製造方法については日本特許第3041424号明細書及び特願2001-68771により詳細に記載されている。上記反応により得られたボラジーン-ケイ素系高分子は低誘電率を示し、従来公知の低誘電絶縁材料に代えて、層間絶縁膜として用いて半導体装置を構成することができる。本発明において、低誘電率とは比誘電率が通常4~1、好ましくは3~1であることを意味する。本発明において層間絶縁膜の膜厚には特に制限はなく、例えば半導体装置における層間絶縁膜としてなど、各種の用途において十分な膜厚であればよい。また、上記反応により得られたボラジーン-ケイ素系高分子は低誘電率に加えて低屈折率を示し、従来公知の低屈折率材料に代えて、種々の光学用途に用いることができる。本発明において、低屈折率とは「実験化学講座3版5巻 基礎技術4電気」(丸善)に定義されているように、屈折率が通常2~1、好ましくは1.6~1であることを意味する。

【0027】

【実施例】次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン1モルとp-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素雰囲気下、白金触媒 ( $Pt_2(dvs)_3$ ,  $dvs$ は1,3-ジビニル(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)存在下でヒドロシリル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行い、未反応の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用いて測定し、残存モノマーが0%であることを確認して反応を終了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなければならない。均一溶液の状態に取り出したボラジンユニットが導入されたポリカルボシラン溶液をスピコートを用いてウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、アルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300℃30分間加熱することによって架橋反応が進む。このようにして得られた薄膜の電気特性及び熱特性を調べた結果、比誘電率は2.4~2.6の値が得られ、窒素中での加熱による5%質量減少の温度は563℃であった。この薄膜(膜厚0.3 $\mu$ m)の硬度は1.0GPa、弾性力を示すヤング率は15GPaであった。前記試料をアルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに400℃30分間加熱することにより、比誘電率2.2~2.4の値が得られた。また、前記試料をアルゴンガス雰囲気中で、200



℃1時間、300℃30分間加熱後、さらに500℃30分間加熱することにより、比誘電率1.7~2.1の値が得られた。

#### 【0028】実施例2

B, B', B''-トリエチニル-N, N', N''-トリメチルボラジン1モルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1モルを、エチルベンゼン溶媒中、窒素雰囲気下、白金触媒 (Pt<sub>2</sub>(dvs)<sub>2</sub>, dvsは1,3-ジビニル (1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン)存在下でヒドロシリル化重合を50℃で行う。約2時間反応を行い、未反応の残存モノマーをガスクロマトグラフィを用いて測定し、残存モノマーが0%であることを確認して反応を終了する。ゲル化が進む前に反応を終了しなければならない。均一溶液の状態で取り出したボラジンユニットが導入されたポリシロキサン溶液をスピンコータを用いてウエハ上に塗布する。塗布ウエハを電気炉中、アルゴンガス雰囲気中で、200℃1時間、さらに300℃30分間加熱することによって架橋反応が進む。このようにして得られた薄膜(膜厚0.3μm)の電気特性及び熱特性を調べた結果、比誘電率は2.8の値が得ら

れ、窒素中での加熱による5%質量減少の温度は564℃であった。この薄膜の屈折率を波長250nm~830nmの範囲でエリブソにて測定したところ、633nmの波長に対して、屈折率1.46であった。

#### 【0029】

【発明の効果】以上のように、この発明の絶縁膜は、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、低誘電率化することができ、また、耐熱性も優れる。また、この発明によれば、ボラジン-ケイ素系高分子からなる低誘電率材料を半導体装置の層間絶縁膜として用いたので、半導体装置の配線構造での寄生容量を低減する効果がある。さらに、この発明によれば、配線の寄生容量を低減したので、これを配線材料として用いることにより半導体装置の高集積化と高速化に効果がある。さらに、この発明によれば、ケイ素系高分子にボラジン環ユニットを導入したので、前記特性に加えて低屈折率化することができ、種々の光学素子としての用途において有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト(参考)

// C 0 8 L 83:14

H 0 1 L 21/90

S

(72)発明者 井上 正巳

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA65 AA68 AF31 AF39 AH12  
AH19 BA02 BB02 BC01 BC02  
BC11  
4J035 BA02 BA12 BA14 CA01N  
CA02K CA02N CA04N CA18K  
CA22K CA22M CA28M HA02  
HA03 HA04 HB01 HB02 JA02  
JA03 JA04 JB02 LB20  
5F033 RR23 SS22 XX24  
5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01  
AH02 BA20 BC05 BF46 BH01  
BJ02